Über die Grenzschicht verdünnter Elektrolyte und das Diffusionspotential

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Shu-Tsu Chang

aus Nantung

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1932

Tag der Promotion: 7. März 1933

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

212

Referenten:
Prof. Dr. Walter Nernst / Prof. Dr. Max Planck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 16, Heft 5. 1933

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 329

Einleitung

Auf Grund der Nernst-Planckschen[1][2]) Theorie, welche für das lokale Potentialgefälle im stromlosen Zustand für einwertige Elektrolyte ergibt:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\,\frac{1}{U+V}\,\frac{d}{dx}(U-V), \tag{1}$$

ist man imstande, die Potentialdifferenz eines beliebigen, ungleichmäßig konzentrierten Elektrolyten zu berechnen.

Hier bedeutet R die absolute Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ε die Ladung eines Grammions (elektromagnetisch gemessen), φ das Potential und U und V die Summen:

$$U = u'c' + u''c'' + u'''c''' + \cdots,$$
$$V = v'\bar{c}' + v''\bar{c}'' + v'''\bar{c}''' + \cdots,$$

wobei $u', u'' \cdots$ bzw. $c', c'' \cdots$ die Beweglichkeiten bzw. die Konzentrationen (in Molen pro Kubikzentimeter) der Kationen, $v', v'' \cdots$ bzw. $\bar{c}', \bar{c}'' \cdots$ die entsprechenden Größen der Anionen bezeichnen.

Diese Theorie versagt aber in dem Falle, wo zwei Lösungen verschiedener Konzentration sich berühren, denn hier ist das Konzentrationsgefälle durchaus Null, während die Konzentrationen selber einen Sprung erfahren. Man versucht, die Unstetigkeitsfläche zu ersetzen durch eine Übergangsschicht von kleiner aber endlicher Dicke δ. Die Konzentrationen werden dann durchaus stetig sich ändern, während das Konzentrationsgefälle innerhalb der Schicht sehr große Werte annimmt. Aber je nach der Art, wie man die Beschaffenheit der Grenzschicht, d. h. die Abhängigkeit der Konzentrationen von der laufenden Koordinate x annimmt, erhält man verschiedene Lösungen der Differentialgleichung.

---

1) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 2. S 613. 1888.
2) M. Planck, Wied. Ann. 39. S. 161. 1890.

Planck[1]) geht von einer unendlich scharfen Grenze aus und betrachtet die Übergangsschicht als durch Diffusion aufgebaut. Seine Formel ist ursprünglich vom kinetischen Standpunkt aus für einwertige Elektrolyte abgeleitet. Einen allgemeinen Fall mehrwertiger Ionen hat sowohl K. R. Johnson[2]) als auch V. Plettig[3]) durchgerechnet unter der Annahme, daß alle positiven Ionen die Wertigkeit p und alle negativen die Wertigkeit q besitzen. Die Formel lautet:

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{U_2\, e^{p\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)} - U_1}{V_2 - V_1\, e^{q\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)}} = \frac{q}{p}\, \frac{\ln\frac{c_2}{c_1} - q\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)}{\ln\frac{c_2}{c_1} + p\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)}, \\ &\qquad\qquad \frac{\frac{c_2}{c_1}\, e^{p\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)} - 1}{\frac{c_2}{c_1} - e^{q\,k\,(\varphi_2-\varphi_1)}}, \end{aligned} \right.$$

wobei zur Abkürzung $k = \frac{\varepsilon}{RT}$ gesetzt wird und die Indizes 1 und 2 sich auf die beiden Lösungen beziehen.

Für den Spezialfall eines ein-einwertigen Elektrolyten, $p = q = 1$, stimmt diese mit der Planckschen Gleichung:

$$E_P = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \xi,$$

$$(2\,a)\quad \left\{ \frac{\xi\, U_2 - U_1}{V_2 - \xi\, V_1} = \frac{\ln\frac{c_2}{c_1} - \ln\xi}{\ln\frac{c_2}{c_1} + \ln\xi} \cdot \frac{\xi\, c_2 - c_1}{c_2 - \xi\, c_1} \right.$$

überein, wobei E_P die nach Planck berechnete Potentialdifferenz bedeutet.

Dagegen nimmt Henderson[4]), an, daß die Lösung an irgendeiner Stelle innerhalb der Grenzschicht sich additiv aus dem Bruchteil α der Lösung 2 und dem Bruchteil $1 - \alpha$ der Lösung 1 zusammensetzt. Er macht die willkürliche Annahme, daß α von x linear abhängig ist. Seine auf thermodynamischem Wege für den allgemeinen Fall abgeleitete Formel lautet:

$$(3)\quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{\varepsilon}\, \frac{(U_1' - V_1') - (U_2' - V_2')}{(U_1'' - V_1'') + (U_2'' - V_2'')} \ln \frac{U_1'' + V_1''}{U_2'' + V_2''}.$$

1) M. Planck, Wied. Ann. **40**. S. 561. 1890.
2) K. R. Johnson, Ann. d. Phys. **14**. S. 995. 1904.
3) V. Plettig, Ann. d. Phys. [5] **5**. S. 735. 1930.
4) P. Henderson, Ztschr. f. phys. Chem. **59**. S. 118. 1907.

Hierbei bedeutet:

$$U' = w' c' u' + w'' c'' u'' + \cdots \quad \text{usw.},$$
$$U'' = w'^2 c' u' + w''^2 c'' u'' + \cdots \quad \text{usw.},$$
w = Wertigkeit der einzelnen Ionensorte.

Für einen ein-einwertigen Elektrolyten erhält man

$$(3a)\quad E_H = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1 - V_1) + (U_2 - V_2)} \ln \frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2}.$$

E_H bedeutet die nach Henderson berechnete Potentialdifferenz.

Die Messungen von P. F. Büchi[1]) und von V. Plettig[2]) haben ergeben, daß sich der Hendersonsche Wert des Potentials einstellt, kurz nachdem man die Lösungen sorgfältig übereinandergeschichtet hat. Dem Vorschlag Plancks in seiner Arbeit über die „Grenzschicht verdünnter Elektrolyte“[3]) folgend, habe ich auf Anregung von Prof. Nernst Versuche angestellt, bei denen die Potentialdifferenz der Grenzschicht während mehrerer Tage messend verfolgt wurde, wobei Störungen der Grenzschicht, die durch Wärmeströmungen oder mechanische Erschütterungen bewirkt werden, nach Möglichkeit ausgeschaltet wurden. Die folgenden Versuche haben die Planckschen Theorie bestätigen können.

Theorie

Nehmen wir mit K. R. Johnson im allgemeinen Falle an, daß ein Elektrolyt nur eine Sorte positiver und negativer Ionen enthält, und daß alle positiven bzw. negativen Ionen die gleiche Wertigkeit p bzw. q besitzen. Unter Benutzung der Bedingung, daß im Leiter keine freie Elektrizität bestehen kann, erhält man aus den Gleichungen der Kontinuität die folgenden Beziehungen:

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial c^{\nu'}}{\partial t} = u^{\nu'} R T \dfrac{\partial^2 c^{\nu'}}{\partial x^2} + u^{\nu'} p \varepsilon \dfrac{\partial}{\partial x}\left(c^{\nu'} \dfrac{\partial \varphi}{\partial x}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial \bar{c}^{\nu'}}{\partial t} = v^{\nu'} R T \dfrac{\partial^2 \bar{c}^{\nu'}}{\partial x^2} - v^{\nu'} q \varepsilon \dfrac{\partial}{\partial x}\left(c^{\nu'} \dfrac{\partial \varphi}{\partial x}\right) = 0. \end{cases}$$

Zuerst ist die zeitliche wie die örtliche Änderung in der Übergangsschicht sehr groß. Sobald der quasistationäre Zustand eintritt, der dadurch bedingt ist, daß die osmotischen Kräfte

1) P. F. Büchi, Ztschr. f. Elektrochem. **30**. S. 443. 1924.
2) V. Plettig, Ann. d. Phys. [5] **5**. S. 735. 1930.
3) M. Planck, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. S. 367. 1930.

mit den elektrischen sich gegenseitig aufheben, kann man die zeitliche Änderung der örtlichen gegenüber vernachlässigen, also die Ausdrücke gleich Null setzen.

Hieraus berechnet man die einzelnen Ionenkonzentrationen in der Grenzschicht:

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} c' &= \frac{c - c_2\left(\frac{c}{c_2}\right)^{-\frac{pk}{r}}}{c_1 - c_2\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{pk}{r}}}\, c_1, \\ c'' &= \frac{c_1\left(\frac{c}{c_2}\right)^{-\frac{pk}{r}} - c\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{pk}{r}}}{c_1 - c_2\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{pk}{r}}}\, c_2, \\ \bar{c}' &= \frac{\bar{c} - \bar{c}_2\left(\frac{\bar{c}}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{qk}{r}}}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2\left(\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{qk}{r}}}\, \bar{c}_1, \\ \bar{c}'' &= \frac{\bar{c}_1\left(\frac{\bar{c}}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{qk}{r}} - \bar{c}\left(\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{qk}{r}}}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2\left(\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{qk}{r}}}\, \bar{c}_2, \end{aligned}\right.$$

wobei

$$r = \frac{\ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right)}{\varphi_2 - \varphi_1} = \frac{\ln\left(\frac{\bar{c}_2}{\bar{c}_1}\right)}{\varphi_2 - \varphi_1}$$

und

$$k = \frac{\varepsilon}{RT}.$$

Es ist dabei vorausgesetzt, daß die Lösungen 1 und 2 nur eine Sorte positiver und negativer Ionen enthalten, und ferner an den beiden Endflächen der Schicht

$$\begin{aligned} \text{für } x = 0, \quad & c' = c = c_1, \quad c'' = 0, \\ x = \delta, \quad & c' = 0, \quad c'' = c = c_2, \end{aligned}$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der Lösungen 1 und 2 bedeuten.

An irgendeiner Stelle x der Grenzschicht ändert sich nach Planck die *Gesamt*konzentration linear mit der laufenden Koordinate x:

$$(6)\qquad c = c_1 - \frac{x}{\delta}(c_1 - c_2).$$

Dagegen setzt Henderson offenbar willkürlich jede *einzelne* Ionenkonzentration in allgemeiner Form einfach:

$$c^{\nu'} = c_1^{\nu'} - \frac{x}{\delta}\,(c_1^{\nu'} - c_2^{\nu'}). \tag{7}$$

In diesem Fall erhält man an Stelle von Gl. (5):

$$\begin{cases} c' = \dfrac{c - c_2}{c_1 - c_2}\, c_1\,, \\ c'' = \dfrac{c_1 - c}{c_1 - c_2}\, c_2\,, \\ \bar{c}' = \dfrac{c - \bar{c}_2}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}\, \bar{c}_1\,, \\ \bar{c}'' = \dfrac{\bar{c}_1 - c}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}\, \bar{c}_2\,. \end{cases} \tag{7a}$$

Wenn man, wie Planck[1]), als „Ionengehalt" der Schicht den Mittelwert definiert:

$$g = \frac{1}{\delta}\int_0^{\delta} c\, d\,x\,,$$

so ergeben sich in Erweiterung der von Planck angegebenen Formel für den „stationären Zustand" aus (5) und (6) die Ionengehalte:

$$\begin{cases} g' = \dfrac{c_1}{c_1 - c_2\left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{p\,k}{r}}}\left(\dfrac{c_1 + c_2}{2} - \dfrac{c_1\left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{p\,k}{r}} - c_2}{c_1 - c_2}\cdot\dfrac{c_2}{1 - \dfrac{p\,k}{r}}\right), \\ g'' = \dfrac{c_2}{c_1 - c_2\left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{p\,k}{r}}}\left(\dfrac{c_1\left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{p\,k}{r}} - c_2}{c_1 - c_2}\cdot\dfrac{c_1}{1 - \dfrac{p\,k}{r}} - \dfrac{c_1 + c_2}{2}\left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{p\,k}{r}}\right) \\ \bar{g}' = \dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_1 - \bar{c}_1\left(\dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{q\,k}{r}}}\left(\dfrac{\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2} - \dfrac{\bar{c}_1\left(\dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{q\,k}{r}} - \bar{c}_2}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}\cdot\dfrac{\bar{c}_2}{1 + \dfrac{q\,k}{r}}\right), \\ \bar{g}'' = \dfrac{\bar{c}_2}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2\left(\dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{q\,k}{r}}}\left(\dfrac{\bar{c}_1\left(\dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{q\,k}{r}} - \bar{c}_2}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}\cdot\dfrac{\bar{c}_1}{1 + \dfrac{q\,k}{r}} - \dfrac{\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\left(\dfrac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}\right)^{\frac{q\,k}{r}}\right), \end{cases} \tag{8}$$

1) M. Planck, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. S. 367. 1930.

wobei g' und g'' sich auf die Kationen $\bar{g}'$ und $\bar{g}''$ auf die Anionen bezieht. Für den „Mischungszustand" ergeben sich dagegen aus (6) und (7a) die Ausdrücke:

$$(9) \qquad \begin{cases} g' = \frac{c_1}{2}, & \bar{g}' = \frac{\bar{c}_1}{2}, \\ g'' = \frac{c_2}{2}, & \bar{g}'' = \frac{\bar{c}_2}{2}. \end{cases}$$

Wie man aus (5), (7a), (8), (9) erkennt, unterscheidet sich der „stationäre Zustand" erheblich von dem „Mischungszustand". Wenn die Nernst-Planckschе Theorie der Elektrizitätserregung in Lösungen, auf der sowohl die Planckschе als auch die Hendersonsche Formel beruht, aufrecht erhalten werden soll, so kann dieser Mischungszustand nicht von Dauer sein. Da am Anfang die Konvektionsströme nicht vermieden werden können, nimmt die Potentialdifferenz den Hendersonschen Wert an. Sofern die Störungen ausgeschaltet werden, muß der „Mischungszustand" in den „stationären Zustand" übergehen. Im Laufe der Zeit ändert sich der Zustand der Grenzschicht, wodurch eine Änderung der Potentialdifferenz durch den Diffusionsvorgang herbeigeführt wird. Man wird erwarten müssen, daß sich der anfängliche Wert im Laufe der Zeit dem Planckschen Wert nähert.

Im Fall $c_1 = c_2$ stimmt der Hendersonsche Wert E_H mit dem Planckschen E_P überein. Die zeitliche Änderung der Potentialdifferenz soll dann gleich Null sein, d. h. das Potential im Laufe der Zeit konstant bleiben, womit die weiter unten aufgeführten Messungen in Übereinstimmung stehen.

Tabelle 1

Kombinationen	Ionengehalte			
	nach Planck		nach Henderson	
	positive	negative	positive	negative
1 n-HCl / $^1/_{100}$ n-KCl	$g'=0{,}4709$, $g''=0{,}0341$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}505$	$g'=0{,}5$, $g''=0{,}005$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}505$
1 n-HCl / $^1/_{100}$ n-LiCl	$g'=0{,}4699$, $g''=0{,}0351$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}505$	$g'=0{,}5$, $g''=0{,}005$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}505$
1 n-HCl / $^1/_{10}$ n-KCl	$g'=0{,}4433$, $g''=0{,}1067$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}55$	$g'=0{,}5$, $g''=0{,}05$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}55$
1 n-HCl / $^1/_{10}$ n-LiCl	$g'=0{,}4359$, $g''=0{,}1141$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}55$	$g'=0{,}5$, $g''=0{,}05$	$\bar{g}'+\bar{g}''=0{,}55$

Wie man leicht sieht, ergeben die beiden Theorien in diesem Fall dieselben Ionenkonzentrationen bzw. Ionengehalte der Grenzschicht.

In Tab. 1 sind die Ionengehalte in der Grenzschicht, nach den Formeln von Planck und von Henderson für verschiedene Konzentrationen der Elektrolyte c_1 und c_2 berechnet, zusammengestellt.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der positive Ionengehalt des Elektrolyten kleinerer Konzentration beim stationären Zustand größer als beim Mischungszustand ist. Wenn die Hendersonsche Annahme in Wirklichkeit zutrifft, müssen die Gl. (9) immer Gültigkeit besitzen. Sobald aber der Diffusionsvorgang eintritt, nimmt die Konzentration des Ions, das die größere Beweglichkeit hat, in der Übergangsschicht ab. Durch geeignete chemisch-analytische Methoden könnte man die Änderung der Ionenkonzentration in der Grenzschicht messend verfolgen.

Für die zeitliche Änderung des Diffusionspotentials hat Planck[1]) zunächst die folgende Gleichung:

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi}{\partial t} = \dfrac{R^2 T^2}{3 \vartheta^2 \varepsilon} \left(\dfrac{1}{S_2^3} - \dfrac{1}{S_1^3} \right) (D_1 - D_2) \\ \qquad \cdot \left[2 (S_2 S_1^* - S_1 S_2^*) + \dfrac{D_1 - D_2}{S_1 - S_2} (S_2 D_1^* - S_1 D_2^*) \right] \end{cases}$$

abgeleitet unter der Annahme, die Henderson zur Ableitung des Diffusionspotentials benutzte, daß die einzelnen Ionenkonzentrationen sich mit der laufenden Koordinate x linear ändern. Hierbei gilt

$$S = U + V, \quad D = U - V,$$
$$S^* = U^* + V^*, \quad D^* = U^* - V^*,$$

U^*, V^* bezeichnen die Summe

$$U^* = u'^2 c' + u''^2 c'' + \cdots,$$
$$V^* = v'^2 \bar{c}' + v''^2 \bar{c}'' + \cdots.$$

Wenn die Hendersonsche Annahme in Wirklichkeit zutreffen würde, sollte im Falle $c_1 = c_2 + \dfrac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ sein, da $E_P = E_H$ sein würde. Für den speziellen Fall HCl | KCl ergibt die obige Gleichung aber einen positiven Wert. Planck hat daher diese Annahme aufgegeben und führt statt dessen die Voraussetzung ein, daß (1) die Ionenkonzentrationen linear

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. S. 113. 1931.

von einem Parameter α abhängig sind, und (2) der Gesamtdruck sich zunächst ausgleicht, also

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0.$$

Dann ergibt sich für die zeitliche Änderung des Diffusionspotentials

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \varrho \left[\left(\frac{D_{21}}{S_{21}} A - B \right) \cdot J - B \left(\frac{1}{(S_2 + \lambda S_{21})^3} - \frac{1}{(S_1 + \lambda S_{21})^3} \right) \right],$$

wobei

$$\lambda = \frac{D_{21}(V_1 U_2 - U_1 V_2)}{2 U_{21} V_{21} S_{21}},$$

$$\varrho = \frac{R^2 T^2}{\varepsilon \delta^2} \left(1 + \lambda \ln \frac{S_2}{S_1} \right)^2,$$

$$A = \lambda S_{21}(S_{21} S_{21}^* - D_{21} D_{21}^*) + D_{21}(S_2 D_1^* - S_1 D_2^*),$$

$$B = \lambda S_{21}(S_{21} D_{21}^* - D_{21} S_{21}^*) + D_{21}(S_2 S_1^* - S_1 S_2^*),$$

$$J = \int_1^2 \frac{dS}{S(S + \lambda S_{21})^3} = \left[\frac{1}{\lambda^3 S_{21}^3} \ln \frac{S}{S + \lambda S_{21}} + \frac{2S + 3\lambda S_{21}}{2\lambda^2 S_{21}^2 (S + \lambda S_{21})^2} \right]_1^2.$$

Für $c_1 = c_2$ ergibt sich $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ und daraus folgt

$$x = \frac{\alpha + \lambda \ln \left(1 + \frac{S_{21}}{S_1} \alpha \right)}{1 + \lambda \ln \frac{S_2}{S_1}}.$$

Für $c_1 \neq c_2$ ergibt die Formel z. B. auch für den Fall $^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl, in dem der Plancksche Wert kleiner ist als der Hendersonsche, einen positiven Wert für $\partial \varphi / \partial t$, während man eine monotone Abnahme erwarten würde. Wie weiter unten erwähnt, scheinen jedoch auch die Messungen einen anfänglichen kleinen Anstieg des Potentials zu ergeben, doch lassen sich sichere Aussagen vorläufig noch nicht machen.

Experimenteller Teil

Versuchsanordnung

Zur Messung des Potentials wurden Kalomelelektroden benutzt. Diese wurden nach einer Vorschrift von A. Findlay[1]) hergestellt.

1) A. Findlay, Practical physical Chemetry. 4th Ed. S. 200; ähnlich bei Ostwald-Luther, Physiko-Chem. Messungen S. 570.

Die Messung erfolgte nach der üblichen Kompensationsmethode. Als Normalelement wurde ein altes Westonelement benutzt, das mit einem guten geeichten verglichen wurde. Seine EMK. betrug 1,0173 Volt bei 17,5°. Als Nullinstrument wurde ein Siemens-Halske-Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-9} Amp./mm genommen. Mit Rücksicht auf den großen inneren Widerstand der Kette von etwa 10^6 Ohm wurde ein hochohmiges Instrument benutzt. Die folgende Skizze erläutert die Apparatur (Fig. 1):

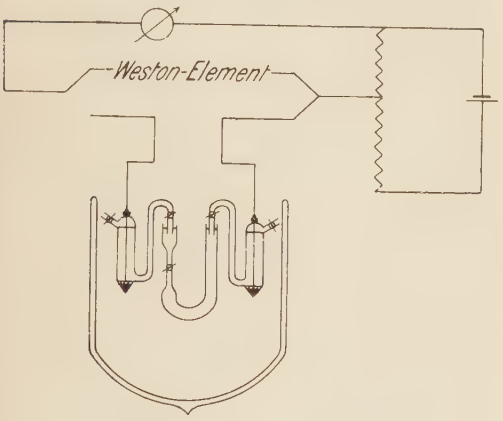

Fig. 1. Versuchsanordnung

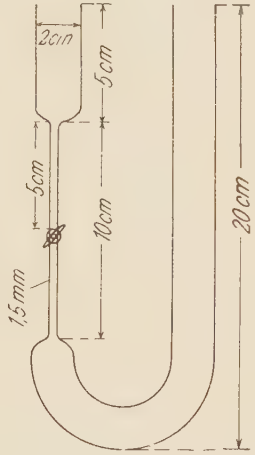

Fig. 2. Diffusionsrohr

Planck[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß man, um die Strömungen zu vermeiden und um die Randbedingungen möglichst lange Zeit aufrecht zu erhalten, zwei große Quantitäten der beiden Elektrolyten durch eine sehr enge Röhre von der Länge δ miteinander kommunizieren lassen muß.

An eine 1,5 mm weite Glaskapillare, in deren Mitte ein Hahn saß, wurden beiderseits 2 cm weite Glasrohre angeschmolzen. Das längere Ende des Erweiterungsrohres wurde **U**-förmig gebogen. Das kürzere Ansatzrohr hatte eine Länge von 5 cm. Die Kapillare selbst war 10 cm lang. Der Hahn wurde mit Hahnfett gefettet. Die gesamte Höhe des **U**-Rohres betrug 20 cm.

Für die Versuche wurde in den längeren Schenkel des **U**-Rohres solange der konzentriertere Elektrolyt eingefüllt,

1) **M. Planck**, Sitzungsber. d. Preuß. Ak. d. W. S. 367. 1930.

bis die Flüssigkeit im anderen Schenkel gerade über den Hahn gestiegen war. Nun wurde der Hahn geschlossen. Mehrmals wurde die Kapillare über dem Hahn mit Watte sauber und trocken gemacht. Darauf wurde der zweite Elektrolyt, dessen Konzentration kleiner war als die des ersten, in den kürzeren Schenkel eingefüllt.

Es mußte darauf geachtet werden, daß nach dem Öffnen des Hahnes nach Möglichkeit keine Verschiebung der Berührungsfläche der Elektrolyte stattfand. Die Füllhöhe der Elektrolyte in den U-Rohrschenkeln mußte mit Rücksicht auf die verschiedene Dichte der Elektrolyte genau berechnet werden. Nachdem die beiden Elektrolyte in das U-Rohr eingefüllt waren, wurden die Enden der beiden Kalomelelektroden in die U-Rohrschenkel hineingetaucht. Um das Verdampfen der Lösung zu verhindern, wurden Gummistopfen in die U-Rohrenden eingesetzt. Durch ihre Durchbohrungen wurden die Zuführungsrohre der Kalomelelektroden durchgesteckt. Das ganze System wurde dann festgeklemmt und erschütterungsfrei aufgestellt. Um Temperaturdifferenzen in dem ganzen System zu vermeiden, wurde dies mit den beiden Kalomelelektroden in einen Thermostaten versenkt. Der Thermostat bestand aus einem sehr großen Dewargefäß, in dem sich Wasser als Thermostatenflüssigkeit befand. Die Temperatur war innerhalb von 0,4° C konstant. Die Messung wurde erst dann begonnen, als die Kalomelelektrode und das U-Rohr die Temperatur des Wassers angenommen hatten.

Es ist zu bemerken, daß das versilberte Dewargefäß an zwei diametral gegenüberliegenden Streifen frei von Versilberung war, um das U-Rohr im Thermostaten sehen und die Trennungsfläche beobachten zu können.

Um die Zimmertemperatur möglichst konstant zu halten, wurde ein Gasofen mit Thermoregulierung benutzt.

Vorversuche

Die meisten Elektrolyte haben keine Farbenionen. Wenn man beide Lösungen zusammenbringt, kann man nicht beurteilen, ob die Grenzschicht durch Druckänderung gestört wird. Zu einer der beiden Lösungen wurde Fuchsin (etwa 0,0002 Mol pro Liter) zur Färbung hinzugefügt. Auf den Elektrolyten soll Fuchsin keine Einwirkung ausüben. Wenn Fuchsin auf ihn einwirken würde, würde eine Ionenänderung stattfinden. Die Ionenkonzentration würde dadurch geändert werden. Demzufolge müßte eine EMK. bei einem Elemente,

das aus zwei nämlichen Elektrolyten gleicher Konzentration besteht, auftreten.

Als Vorversuch wurden die folgenden Ketten

$$\begin{array}{c} {}^1/_{100}\text{ n. KCl} \mid {}^1/_{100}\text{ n. KCl}; \quad {}^1/_{10}\text{ n. LiCl} \mid {}^1/_{10}\text{ n. LiCl}; \\ 1\text{ n. HCl} \mid 1\text{ n. HCl} \end{array}$$

mit und ohne Fuchsin daraufhin geprüft, ob eine Änderung der EMK. auftritt, da die beiden ersten Elektrolyte später mit Zusatz von Fuchsin für die Untersuchung des Diffusionsvorgangs in der Grenzschicht benutzt wurden. Bei diesen Versuchen wurde eine EMK. von höchstens 0,1 Millivolt gemessen, obwohl Fuchsin in Salzsäure seine Farbe von Rot in Dunkelgelb änderte.

Ergebnisse der Messungen

Es wurden die Diffusionspotentiale bei folgenden Elektrolytkombinationen indirekt gemessen:

1. ${}^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl,
2. ${}^1/_{100}$ n. LiCl | 1 n. HCl,
3. ${}^1/_{10}$ n. LiCl | 1 n. HCl,
4. 1 n. KCl | 1 n. HCl.

Gemessen wurde das gesamte Potential. Durch Rechnung wurde das Elektrodenpotential nach der Nernstschen Formel gefunden. Die Rechnung wurde ausgeführt unter der Voraussetzung, daß die Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Die Differenz der Werte $E_{\text{Gesamtpot.}} - E_{\text{Elektrodenpot.}} = E_{\text{Diffusionspot.}}$ lieferte das Diffusionspotential. Die EMK. wurde auf 18° C umgerechnet. Da die Höhe der Elektrolyten, die gesondert in die Schenkel des U-Rohrs eingefüllt wurden, nicht genau genug abgemessen werden konnte, kam es öfters vor, daß die Trennungsfläche sich maximal um 2,5 cm verschob.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt.

Man sieht aus Tab. 2, daß das Diffusionspotential sich im Laufe der Meßreihe ändert. Durch den Druckunterschied in den Elektrolyten zu beiden Seiten des Hahnes beobachtet man nach dem Öffnen des Hahnes eine kleine Verschiebung der Trennungsfläche in der Kapillare. Durch die Bewegung der beiden Elektrolyte erfolgt ein geringes Durchmischen beider Elektrolyte. Man erkennt dies an dem Verwaschenwerden der vorher scharfen Trennungsfläche beider Elektrolyte. Je nach der Größe und der Richtung der Verschiebung der Trennungs-

Tabelle 2

a) $^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl
$u_H = 294$, $u_K = 60{,}7$, $v_{Cl} = 55{,}8$

I		II		III		III′ *)		IV		IV′ **)	
Verschiebung der Trennungsfläche während der Öffnung des Hahnes											
2 cm n. o.		2 cm n. u.		2 cm n. u.				1 cm n. u.			
Versuchstemperatur											
18,0° C		19,4° C		18,4° C		18,4° C		15,0° C		15,0° C	
Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	E_{Diff} i. mV	Std.	E_{Diff} i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV
0	94,2	0	93,9	0	94,6	0	90,6* [1])	0	94,1	0	90,6*
8	92,6	5	94,2	1	94,7	0,3	91,5* [2])	22	93,8	8	92,6
23	90,5	23	94,4	49	93,2	0,5	92,1* [3])	41	91,4	25	93,3
34	90,2	30	94,0	80	91,7	7	93,4	74	90,6	47	93,7
48	89,8	48	92,6	105	90,7	24	94,9	101	89,1	74	93,0
56	90,1	54	91,6	122	90,1	45	94,4	122	88,7	122	91,5
73	89,7	72	90,1	129	89,9	73	92,5	144	88,1	147	91,3
79	89,4	78	89,9	147	89,6	94	91,1	166	88,4	168	91,1
96	89,1	96	89,4	—	—	119	90,4	—	—	217	91,7
·	—	130	89,5		—	144	90,1	—	—	—	—
—	—	148	89,6	—	—	168	89,8	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	191	89,8	—	·	—	—

Die mit Strich bezeichneten Meßreihen sind die Fortsetzungen der Vorhergehenden.

*) Die Grenzschicht wurde 3 mal durch Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{100}$ n. KCl-Lösung gestört. Das obere Ende der Grenzschicht befindet sich [1]) über dem Hahn, [2]) unter dem Hahn, [3]) an der unteren Erweiterung der Kapillare. Die Ablesungen nach Störungen wurden mit * bezeichnet.

**) Die Grenzschicht wurde 1 mal durch Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{100}$ n. KCl-Lösung gestört. Das obere Ende der Grenzschicht befindet sich an der unteren Erweiterung der Kapillare.

fläche nahm das gemessene Anfangspotential verschiedenen Wert an. In den meisten Fällen wurde nicht sofort der Maximalwert erhalten, sondern das Potential wuchs mit der Zeit an bis zu einem größten Wert. Danach erfolgte im Laufe der Zeit eine stetige Abnahme des Potentials bis zu einem Minimalwert. Zum Schluß pflegte das Potential langsam anzusteigen.

Beim Öffnen des Hahnes treten Strömungen auf. Dadurch wird wahrscheinlich die Grenzschicht, die ursprünglich plan ist, verzerrt, und es ergeben sich je nach der Größe der Verzerrung verschiedene Anfangswerte.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

b) $^1/_{100}$ n. LiCl | 1 n. HCl

$u_H = 294$, $u_{Li} = 30{,}8$, $v_{Cl} = 55{,}8$

I		I' *)		II		III		IV		V		VI	
Verschiebung der Trennungsfläche während der Öffnung des Hahnes													
1,5 cm n. u.				0,5 cm n. u.		2,5 cm n. o.		2,0 cm n. u.		2,0 cm n. o.		2,0 cm n. u.	
Versuchstemperatur													
13,6° C		13,6° C		8,1° C		17,2° C		16,9° C		17,6° C		17,6° C	
Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV	Std.	$E_{Diff.}$ i. mV
0	99,3	0	97,7*	0	101,7	0	97,4	0	96,4	0	97,0	0	96,8
26	100,9	4	97,7	9	102,3	3	96,3	5	97,4	0,5	97,4	15	98,0
49	101,1	24	99,1	24	100,8	4	95,8	15	97,6	2	97,8	24	98,0
75	100,2	47	99,0	49	97,5	11	92,8	41	96,5	13	93,9	36	97,8
97	98,8	97	97,0	73	96,4	21	91,6	65	95,5	20	92,6	40	97,5
122	97,4	123	95,8	96	96,5	32	92,0	90	94,9	25	92,1	73	95,6
144	95,5	146	94,5	—	—	—	—	137	93,9	35	92,0	147	94,5
193	94,4	172	95,2	—	—	—	—	186	93,4	49	92,1	192	94,1
216	94,0	—	—	—	—	—	—	233	91,8	—	—	241	93,7
243	93,8	—	—	—	—	—	—	279	90,5	—	—	289	93,0
264	93,9	—	—	—	—	—	—	292	90,4	—	—	326	92,4
—	—	—	—	—	—	—	—	351	92,9	—	—	337	92,5

*) Die Grenzschicht wurde durch Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{100}$ n, LiCl Lösung gestört. Das obere Ende der Grenzschicht befindet sich unter dem Hahn.

Zunächst wird diese Verzerrung durch Diffusion ausgeglichen werden und das Potential nahezu den Hendersonschen Wert annehmen.

Weiterhin ändert sich durch Diffusion der gesamte Aufbau der Grenzschicht und das Potential nimmt ab. Solange die Grenzschicht sich in der Kapillare befindet, streben die Ionengehalte der Grenzschicht dem nach der Planckschen Theorie berechneten Wert zu, und das Potential nähert sich einem Minimum.

Wenn die Grenzschicht sich so ausdehnt, daß sie in das erweiterte U-Rohrende eintritt, wird die Randbedingung nicht mehr erfüllt, denn der Querschnitt oder, was auf dasselbe herauskommt, das Volumen, vergrößert sich im Verhältnis $(0{,}15)^2 : 2^2$. Infolgedessen wächst das Potential.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen wird gefolgert, daß der größte Wert des Potentials in jeder Meßreihe dem

Tabelle 2 (Fortsetzung)

c) $^1/_{10}$ n. LiCl | 1 n. HCl d) 1 n. KCl | 1 n. HCl

$u_H = 294$, $u_K = 60{,}7$, $u_{Li} = 30{,}8$, $v_{Cl} = 55{,}8$

I	I′ *)	I	II
Verschiebung der Trennungsfläche während der Öffnung des Hahnes			
0		0	2 cm n. o.
Versuchstemperatur			
5,1° C	5,1° C	17,1° C	17,6° C

Std.	$E_{Diff.}$ in mV	Std.	$E_{Diff.}$ in mV	Std.	$E_{Diff.}$ in mV	Std.	$E_{Diff.}$ in mV
0	72,9	0	70,8*	0	34,1	0	32,7
8	72,7	23	71,2	11	34,1	14	32,7
28	71,4	55	71,9	25	34,1	24	32,9
54	70,4	76	71,6	38	34,1	37	32,9
76	70,3	95	71,3	—	—	49	32,8
101	69,3	148	70,2				
127	68,9	169	69,6				
144	68,9	216	69,7				

*) Die Grenzschicht wurde durch Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{10}$ n. LiCl-Lösung gestört. Das obere Ende der Grenzschicht befindet sich unter dem Hahn.

nach der Hendersonschen Formel berechneten Wert E_H entspricht und der kleinste Wert in jeder Meßreihe dem nach der Planckschen Formel errechneten Wert E_P. Der Übersicht halber sind in Tab. 3 die gemessenen Differenzen $E_P - E_H$ für alle Meßreihen mit den nach den Formeln (2a), (3a) berechneten zusammengestellt.

Die zur Berechnung benutzte Formel von Planck legt die Annahme zugrunde, daß die Ionen sich unabhängig voneinander bewegen und die Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Tatsächlich ist dies nicht der Fall, da man den Debyeeffekt berücksichtigen muß; bisher besitzen wir jedoch keine ausreichende Theorie. Unter denselben Annahmen wurde die Rechnung für E_H ausgeführt.

Aus Tab. 3 ersieht man, daß eine Abweichung der Differenz $E_P - E_H$ zwischen den berechneten und den gemessenen Werten auftritt. Aber der Größenordnung und dem Vorzeichen der zeitlichen Änderung des Diffusionspotentials nach zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit der Planckschen Theorie.

Tabelle 3

Kombinationen	$E_P - E_H$ in mV		Mittel
	berechnet	gemessen	
$^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl	−10,0	I. − 5,1 II. − 5,0 III. − 5,1 IV. − 6,0 III′. − 5,1 IV′. − 2,6	− 5,3
$^1/_{100}$ n. LiCl | 1 n. HCl	−13,5	I. − 7,3 II. − 5,9 III. − 5,8 IV. − 7,2 V. − 5,8 VI. − 5,6 I′. − 4,6	− 6,3
$^1/_{10}$ n. LiCl | 1 n. HCl	− 7,1	I. − 4,0 I′. − 2,3	− 4,0
1 n. KCl | 1 n. HCl	0	I. − 0,0 II. − 0,1	− 0,1

Wenn man die Meßreihen III und III′, IV und IV′ in Tab. 2 a), I und I′ in Tab. 2 b) und c) betrachtet, fällt folgendes auf. Hier unterscheidet sich ein „stationärer Zustand" sehr deutlich von dem „Mischungszustand". Läßt man das ganze System in Ruhe, dann geht der Mischungszustand in den stationären Zustand über und nähert sich das Potential dem Planckschen Wert. Wenn die Grenzschicht gestört wird, erhalten wir einen Übergang von dem stationären Zustand in den Mischungszustand und das Potential nimmt den Hendersonschen Wert an. Im Laufe der Zeit nimmt die Grenzschicht wiederum den stationären Zustand an, und das Potential nähert sich dem Planckschen Wert, wenn man das System in Ruhe stehen läßt. In den Meßreihen IV und IV′ in Tab. 2 a) und I und I′ in Tab. 2 b) und c) tritt eine Diskrepanz zwischen dem Wert der ersten Meßreihe und dem Wert der zweiten auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Untergrenze der Grenzschicht bei der zweiten Meßreihe nicht mehr reine Elektrolyte, sondern eine Mischung enthält. Deswegen wurden für den Mittelwert die Werte der zweiten Meßreihe nicht mitbenutzt.

Die Zeitdauer, in der der Diffusionsvorgang sich vollzieht, ist viel länger als diejenige für den Übergang von dem stationären Zustand in den Mischungszustand durch Umrühren o. dgl.

Daraus läßt sich erklären, warum man den Hendersonschen Wert erhält, wenn man kurz nach der Zusammensetzung der Apparaturen das Flüssigkeitspotential mißt.

Über die Zeitdauer, in der der Hendersonsche Wert in den Planckschen Wert übergeht, kann man einen Überblick erhalten, wenn man die Meßreihen I in Tab. 2 a) und III und V in Tab. 2 b) mit den anderen Meßreihen in den entsprechenden Tabellen vergleicht. Je näher sich die Grenzschicht an der oberen Erweiterung der Kapillare befindet, desto schneller vollzieht sich der Diffusionsvorgang. Da die Beweglichkeit des K- bzw. Li-Ions viel langsamer als diejenige des H-Ions ist, wird in diesem Falle die Anreicherung der Ionengehalte des K- bzw. Li-Ions in der Grenzschicht erleichtert. Solange die Grenzschicht sich in der Kapillare befindet und die Ionengehalte den nach der Planckschen Theorie berechneten Werten genügen, ergibt die Potentialdifferenz derselben Kette den nämlichen Wert. Es kommt dann nicht darauf an, wo die Anfangsstelle der Grenzschicht in der Kapillare sich befindet.

Aus der Tab. 2 d) erkennt man, daß das Potential ziemlich konstant ist, also

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 .$$

Demzufolge ist die einzelne Ionenkonzentration nicht linear von der laufenden Koordinate x abhängig, sondern sie ändert sich linear mit einer Funktion α, deren Abhängigkeit von x durch die folgende Beziehung

$$x = \frac{\alpha + \lambda \ln \left(1 + \frac{S_{21}}{S_2}\alpha\right)}{1 + \lambda \ln \frac{S_2}{S_1}}$$

gegeben ist (vgl. S. 520).

Zusammenfassung

1. Es wurde bei den Ketten

$^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl, $^1/_{100}$ n. LiCl | 1 n. HCl,
$^1/_{10}$ n. LiCl | 1 n. HCl, 1 n. KCl | 1 n. HCl

die zeitliche Änderung des Diffusionspotentials untersucht.

2. Es wurden die drei Ketten

$^1/_{100}$ n. KCl | 1 n. HCl, $^1/_{100}$ n. LiCl | 1 n. HCl,
$^1/_{10}$ n. LiCl | 1 n. HCl

untersucht, nachdem die Grenzschicht gestört wurde. Nach der Störung erhält man wiederum den stationären Planckschen Zustand.

3. Die einzelnen Ionenkonzentrationen bzw. Ionengehalte in der Grenzschicht wurden berechnet.

4. Es wurden die Zeitdauern für die Vollziehung des Diffusionsvorganges und diejenige für den Übergang vom stationären Zustand in den Mischungszustand untersucht. Diese ist viel kürzer als jene.

5. Es konnte in allen untersuchten Fällen gezeigt werden, daß sich die Versuchsergebnisse durch die Plancksche Theorie erklären lassen.

6. In der Praxis wird man, zumal bei eben zusammengesetzten Ketten, stets hinreichend genau die übrigens an sich einfachere Hendersonformel benutzen dürfen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit möchte ich den Herren Prof. Nernst und Planck meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin Hrn. Dr. Orthmann für seine mannigfachen Ratschläge.

Lebenslauf

Ich, Shu-Tsu Chang, Sohn des Gutsbesitzers Kwei-Tsing Chang, wurde am 25. Dezember 1903 in Nantung, Provinz Kiangsu, China, geboren.

Zunächst besuchte ich die Volksschule in meinem Heimatsort. Meine Schulbildung wurde vervollständigt im Gymnasium zu Nantung. 1923 habe ich das Gymnasium mit dem Reifezeugnis verlassen.

Im Wintersemester desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Ton-Nan Universität — der jetzigen Zentral-Universität — in Nanking. Als Hauptstudienfach wählte ich Physik. Im Sommersemester 1927 habe ich die Schlußprüfung bestanden. Zwei Jahre lang war ich als Assistent im Physikalischen Institut derselben Universität angestellt. Im Sommer 1929 wurde ich nach dem Bestehen der Staatsprüfung von der Regierung der Provinz Kiangsu nach Deutschland zur Weiterbildung geschickt.

Ich immatrikulierte mich an der Berliner Universität und zwar bei der Philosophischen Fakultät im Sommersemester 1930. Im Wintersemester 1930 fing ich die vorliegende Doktorarbeit im Physikalischen Institut an.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Bieberbach, Bodenstein, Czerny, Dessoir, Feigl, Hammerstein, Hettner, W. Köhler, Kopff, Grotrian, Günther, Ladenburg, v. Mises, Nernst, Planck, P. Pringsheim, E. Schmidt, Schrödinger, Schur, Wehnelt, Wohl.